

# Photonic Light Trapping in Self-Organized All-Oxide Microspheroids Impacts Photoelectrochemical Water Splitting

Florent Boudoire<sup>1,2</sup>, Rita Toth<sup>1</sup>, Jakob Heier<sup>1</sup>, Artur Braun<sup>1</sup> and Edwin C. Constable<sup>2</sup>



Thin films involving an oxide heterojunction are increasingly employed as electrodes for solar water splitting in photoelectrochemical cells. Hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and tungsten oxide form an attractive heterojunction for this purpose. A major limitation of this strategy is the short charge carrier diffusion length in hematite. Ultrathin films were implemented to address this low conductivity issue. Nevertheless, such ultrathin films do not absorb light efficiently. The present study explores light trapping strategies to increase the optical path length of photons in oxide thin film photoanodes. Vesicle suspensions were developed to obtain thin films composed of a microspheroid array with a tungsten oxide core and a nanometer sized hematite overlayer. This bottom-up approach allows a fine control of the spheroid dimensions at the micrometric to the submicrometric scale. Using the finite difference time domain method, light propagation inside the microstructures was quantitatively simulated. The simulation results were coupled to an analysis of the photoelectrochemical response of the films. Experiments and simulations show quantitative agreement and bring important insights into the relationship between the interaction of light with the microspheroids and the photoanode performance.

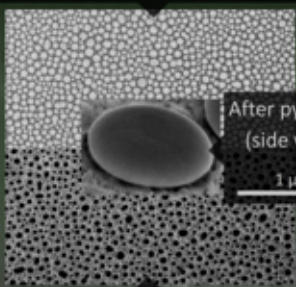
Published in Energy and Environmental Science



Project webpage @ sun2fuels.ch

## SEM of the microspheroids

Before pyrolysis (top view) 10  $\mu\text{m}$



After pyrolysis (side view) 1  $\mu\text{m}$

After pyrolysis (top view) 10  $\mu\text{m}$



## Solar cells Tiny balls of fire

How to gather more light for solar power

THE sun provides enough energy in an hour to meet the world's demands for a year, yet solar energy accounts for barely 1% of global power consumption. Plenty of researchers are working on making solar cells turn sunlight into electricity more efficiently. Some, though, are trying instead to turn it into fuel, using so-called photoelectrochemical (PEC) cells. Unfortunately, most processes designed to do this have proved complex and inefficient. But Florent Boudoire and Artur Braun of the Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology think they have found a way to improve things.

The PEC cells which Mr Boudoire and Dr Braun are interested in use sunlight to split water into hydrogen and oxygen.

They do this by employing a photoelectrode to convert the light into electricity and thus create a circuit that runs through the water. The gases are then generated by electrolysis.

The researchers' cells use iron oxide and tungsten oxide to do the light capturing. Iron oxide absorbs visible light and tungsten oxide absorbs ultraviolet. Also, tungsten oxide has a high refractive index. This means that light finds it hard to escape once it is inside a piece of tungsten oxide because it is bounced back and forth by a phenomenon called total internal reflection, increasing the chance it will be absorbed. Thus, in combination, iron and tungsten oxides can mop up as much as 35% of incident sunlight.

The theory therefore sounds good. But turning it into a practical device has proved hard because iron oxide is a poor electrical conductor unless it is in the form of an extremely thin film. Such a film, unfortunately, does not absorb enough sunlight for good water-splitting.

One way around this is to boost a cell's light absorbing abilities by using lithography both to shape its components and to dope them with materials that change their electrical properties. That, though, is expensive, so Mr Boudoire and Dr Braun sought a cheaper method.

Their trick, which they describe in a forthcoming paper in Energy & Environmental Science, forms the tungsten oxide into spheres a few hundred nanometres



across and then covers them with a thin layer of iron oxide. That arrangement maximises internal reflection but also makes the reflected light available for absorption by the iron oxide at the junction between it and the tungsten oxide. Crucially, the researchers have found out how to create this arrangement cheaply.

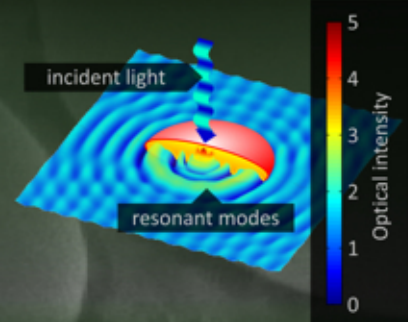
First, they mix a solution of ammonium tungstate with a polymer to create a suspension of plastic droplets, each of which contains ammonium tungstate. Then they spray this mixture onto a sheet of glass and let it dry. Next, they heat the glass in an oven to burn the plastic away and thus transform the droplets into tungsten oxide microspheres. Finally, they spray the whole lot with a solution of ferric nitrate and heat it again to create the coverings.

The result is an arrangement good both

for absorbing light and for transforming it into electricity. And the process should be easy to scale up, meaning that PEC cells made this way could be deployed industrially. The hydrogen thus produced might be sold for use as fuel or stored locally and burned to generate electricity at night, when standard solar energy is unavailable.

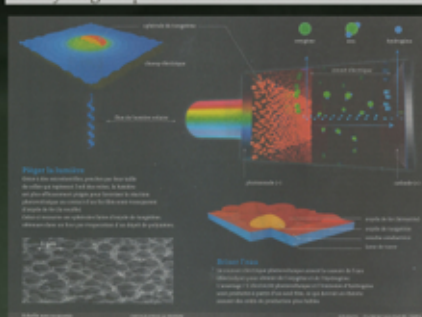
Curiously, the researchers found after they had finished their experiments that nature had beaten them to it. The microstructure of their cells, with its spherical light collectors, resembles what goes on inside a moth's eyes. These, which have evolved the ability to collect as much light as possible in order to see in the dark, and to reflect as little of it as possible to avoid being detected by predators, also contain tiny light-absorbing spheres. Nothing under the sun, as it were, is new.

## Simulated optical intensity in the spheroid plane



## Le Monde

### De l'hydrogène produit avec un œil de mite artificiel



Le Soleil, cette boule d'hydrogène en fusion, baigne notre planète dans l'éclat de ses photons. Comment récupérer cette énergie pour produire à nouveau de l'hydrogène qui puisse être stocké avant transformation en électricité ou combustion dans des moteurs ? Un des procédés consiste à électrolyser l'eau, c'est-à-dire à décomposer la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  en oxygène et hydrogène, grâce à un courant électrique fourni par des cellules photovoltaïques. Le système est double : photocatalyse d'abord, puis électrolyse. Plusieurs équipes placent sur des cellules photoélectrochimiques qui réaliseraient conjointement la capture des photons, leur transformation en électricité et l'électrolyse de l'eau, à un coût

théoriquement moindre. C'est le cas de Florent Boudoire et d'Artur Braun, du Laboratoire fédéral d'essai des matériaux EMPA en Suisse, qui ont mis au point un film microstructuré capable de capturer la lumière, avec un taux de fuite réduit. Ce film est constitué de sphères d'oxydes métalliques qui se comportent comme des lentilles envernant les photons. « En travaillant sur ce système, j'ai découvert une analogie avec l'œil couvert de demi-sphères des mites, des papillons nocturnes qui doivent capter le moindre photon », indique Florent Boudoire. Il précise que le rendement de ce système expérimental n'est pas encore optimal et qu'il espère superposer des sphères pour l'améliorer. ■

HERVÉ MOREN

## LA LIBERTÉ MARDI 1<sup>ER</sup> JUILLET 2014

### L'œil de mite, un piège à lumière

ÉNERGIE • Le développement d'un dispositif produisant de l'hydrogène grâce au rayonnement solaire, son objectif est considéré que sa structure générale ressemble à celle des yeux de mite.



MARC-BOLAND ZOELLIG

Lesque des scientifiques placent sur une technologie révolutionnaire, ils se rendent bien souvent compte que Mère Nature y avait déjà pensé avant eux. En développant un nouveau modèle de cellule solaire, capable de mieux capter la lumière et de la transformer en énergie afin d'obtenir de l'hydrogène à partir d'eau, Florent Boudoire a ainsi constaté que la structure générale de son dispositif ressemblait fortement à celle d'un œil de mite.

Le chercheur, docteur au Département «matériaux modernes et surfaces» du Laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche (Empa) à Dübendorf (ZH), explique que ses travaux relèvent encore de la recherche fondamentale. Mais des applications concrètes se dessinent déjà.

#### Aucun gaz carbonique

L'hydrogène est en effet considéré comme un carburant

d'invent. Ce gaz, principal composant du Soleil, peut être obtenu assez facilement à partir de l'eau. Et son utilisation, par exemple dans des piles à combustible, ne génère aucune émission de gaz carbonique. Problème: le processus chimique permettant d'isoler les molécules d'hydrogène - appelé électrolyse et découvert à l'aube du XIX<sup>e</sup> siècle par des scientifiques anglais - est assez gourmand en énergie électrique. Il présente donc un bilan écologique plutôt médiocre en cas de recours à des énergies fossiles.

C'est justement là que l'invention de Florent Boudoire pourrait faire la différence. «Notre cellule photoélectrochimique génère cette énergie en utilisant moins d'électricité. Pour ce faire, nous utilisons des matériaux qui combinent deux aspects: l'absorption du rayonnement solaire et une surface qui facilite la rupture de l'eau», explique-t-il.